Ueber krystallisirte Verbindungen

des

Aluminiums mit Metallen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

philosophischen Doctorwürde

in Göttingen

von

Ferd. Reinh. Michel
aus Mainz.

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

Göttingen 1860,

Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei.
(W. Fr. Kaestner).

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544709_0117

Von krystallisirten Verbindungen der Metalle unter einander kennt man bis jetzt nur wenige, wenn man von denen des Arsens, Tellurs und Antimons absieht, welche Elemente, auf der Grenze zwischen Metalloiden und Metallen stehend, in ähnlichen Verbindungen häufig in der Natur vorkommen. Die krystallisirten Verbindungen der eigentlichen Metalle wurden meist nur zufällig erhalten und gerade wegen dieser Eigenschaft, Krystalle zu bilden, näher untersucht, wobei sich dann meist eine Zusammensetznng nach einfachen stöchiometrischen Verhältnissen ergab.

Als Wöhler auf dieselbe Weise, wie er zufällig das Silicium in krystallisirter Form durch Reduction desselben aus Kieselfluornatrium vermittelst Aluminium und bei weiteren Versuchen ebenso das Bor aus der Borsäure in krystallisirtem Zustande dargestellt hatte, auch das Chrom aus dem Chromchlorid in solcher Form durch Reduction vermittelst des Aluminium zu erhalten suchte, zeigte es sich, dass dies auf diese Weise nicht möglich sei, da das reducirte Chrom mit dem überschüssig vorhandnen Aluminium eine schön krystallisirende Verbindung einging[1]). Die Krystalle waren deutlich

1) Annal. d. Chem. und Pharm. B. CVI, 118.

ausgebildet und zeigten die Form quadratischer Tafeln, die Farbe des Zinns und einen grossen Glanz. In ihrem physikalischen und chemischen Verhalten zeigten sie wesentliche Abweichungen von dem der beiden Metalle, aus denen sie bestanden. Auf dieselbe Weise und unter denselben Umständen erhielt Wöhler bei Versuchen, aus der Titansäure das Titan durch Aluminium abzuscheiden, eine krystallisirte Verbindung dieser beiden Metalle [1]).

Diese zufällig erhaltenen, deutlich krystallisirten Verbindungen des Aluminiums mit Metallen machten es wahrscheinlich, dass das Aluminium eine besondere Neigung besitze mit den Metallen Verbindungen einzugehen, während es unter denselben Verhältnissen mit Bor und Silicium, die viel mehr die Eigenschaften der Metalloide besitzen, dieses Bestreben nicht zeigt.

Ich unternahm daher auf den Rath und unter der Leitung des Herrn Professor Wöhler, dem ich hiermit für die mir gewordne Hülfe meinen aufrichtigsten Dank ausspreche, eine Reihe von Versuchen, solche Verbindungen darzustellen, wovon ich die Resultate hoher philosophischer Facultät vorzulegen die Ehre habe. Meinen eignen Untersuchungen schicke ich jedoch das Wichtigste über die chemischen Verbindungen der Metalle unter sich, so weit es bekannt ist, und über das Vorhandensein derselben in den Legirungen voraus.

Es muss in der That auffallen, dass man über die chemischen Verbindungen der Metalle mit einander, deren Anzahl unter den bis jetzt bekannten 60 Elementen

1) Annal. d. Chem. und Pharm. B. CXIII, 284.

die bei weitem überwiegende ist, noch so wenig weiss, wiewohl ausser dem Eisen, Zink und Blei alle übrigen Metalle ihre Hauptanwendungen nur als Legirungen finden. Der Grund hiervon mag wohl darin liegen, dass es bei Legirungen schwer zu entscheiden ist, ob man es mit einer chemischen Verbindung oder nur mit einem mechanischen Gemenge oder mit einer chemischen Verbindung, gemengt mit einem Ueberschuss des einen Metalles, zu thun hat. Um die Annahme einer chemischen Verbindung zu begründen, wäre es am einfachsten die Verbindungen in krystallisirter Form darzustellen, da gerade diese Eigenschaft, abgesehen von den Gesetzen der isomorphen Vertretung, einem Körper hauptsächlich den Character einer chemischen Verbindung verleiht. Gerade hierbei sind aber grosse Schwierigkeiten zu überwinden, indem bei der Bildung einer chemischen Metallverbindung dieselbe fast immer mit einem Ueberschuss des einen oder des anderen Metalles zusammen sich befindet und nun von diesem Ueberschuss getrennt werden muss. Um dies zu bewerkstelligen kennt man aber bis jetzt nur zwei Wege, einmal, dass man die Metalle in beliebigen Verhältnissen zusammenschmilzt, langsam erkalten lässt, bis ein Theil erstarrt ist, und dann den noch flüssigen Theil ausgiesst, wobei dann die gebildete chemische Verbindung in krystallisirtem Zustande zurückbleibt. Dies Verfahren, das besonders von Crookewit bei Untersuchung der Legirungen des Kupfers mit Zinn und des Zinks mit Blei angewandt wurde, ist jedoch nur in den Fällen anwendbar, wenn die gebildete chemische Verbindung bei der vorhandnen Temperatur eine grosse Neigung zum Krystallisiren zeigt und wenn das über-

schüssige Metall oder die nach andern Verhältnissen als die in Krystallen ausgeschiedne Verbindung zusammengesetzte, noch flüssige Masse eine niedrigere Schmelzungstemperatur bedarf als die ausgeschiedne Verbindung selbst; denn öfters findet auch der umgekehrte Fall statt, wie beim Zusammenschmelzen von vielem Blei mit wenig Silber. Erhält man diese Mischung längere Zeit gerade auf der Schmelzungstemperatur, so scheiden sich nach und nach Krystalle von reinem Blei ab [1]), während eine silberreichere Legirung zurückbleibt, deren Schmelzungstemperatur also unterhalb der des Bleies liegt. Bei diesem Verfahren kommt ferner noch der Uebelstand mit in Betracht, dass, wie aus den Untersuchungen von Rieffel über die Legirungen des Kupfers mit Zinn [2]) hervorgeht, die Bildung von Verbindungen nach verschiednen Verhältnissen von dem Hitzegrade abhängig ist, bei welchem die Metalle zusammengeschmolzen werden. Der andre Weg, krystallisirte Verbindungen der Metalle darzustellen, ist der, dass man, nachdem die Metalle in beliebigem Verhältnisse zusammengeschmolzen sind, die Masse vollständig erkalten lässt und nun den Ueberschuss des einen durch chemische Agentien, von denen jedoch die gebildeten Krystalle nicht angegriffen werden dürfen, entfernt. Dies Verfahren setzt aber ein sehr verschiednes chemisches Verhalten zwischen der gebildeten Verbindung und dem überschüssigen Metall voraus, was wohl in den seltensten Fällen stattfindet.

---

1) Hierauf beruht eine in England angewandte Methode zur Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Blei.

2) Chem. Centbl. 1853, 701.

Für diesen letzten Weg der Isolirung der Krystalle bei Legirungen des Aluminiums sprach besonders die leichte Auflöslichkeit desselben in Natronlauge, durch welche die andern Metalle nicht angegriffen werden. Ein ähnliches Verfahren wandte besonders Deville an bei der Darstellung von krystallisirten Verbindungen der Metalle der Platingruppe [1]), die freilich sowohl selbst wie auch in ihren Legirungen der Einwirkung von Säuren sehr widerstehen. Hierbei erhielt er ganz ausgezeichnete Verbindungen; so sagt er von einer Legirung des Rutheniums mit Zinn, nach der Formel $RuSn^2$ zusammengesetzt: „Sie krystallisirt in Würfeln und ist vielleicht die schönste Legirung, die man darstellen kann; sie ist in Betreff der Schönheit und Grösse der Krystalle nur mit den schönsten Exemplaren des krystallisirten Wismuths zu vergleichen und lässt sich dabei ausserordentlich leicht durch Zusammenschmelzen von Ruthenium mit überschüssigem Zinn und Behandeln der erkalteten Masse mit Salzsäure erhalten".

Obgleich man in Folge der eben angegebnen Mängel in der Darstellungsweise bis jetzt nur sehr wenige Verbindungen der Metalle in krystallisirter Form kennt, bei denen also ihre Form für die Annahme einer chemischen Verbindung spricht, so hat man doch viele unwiderlegliche Gründe, welche dafür sprechen, dass fast alle Legirungen mehr oder weniger feste chemische Verbindungen sind oder aus einem Gemenge derselben mit einem Ueberschuss des einen Metalls bestehen.

Erstlich wäre bei dem jetzigen Standpunkt der Che-

1) Annales d. Chem. et de Physik, LVI, 385.

mie die Erscheinung kaum zu erklären, dass, während man sehr viele nach den verschiedensten Verhältnissen zusammengesetzte Verbindungen der Metalloide unter sich und dieser mit den Metallen kennt, die Metalle gar keine chemische Verwandtschaft gegen einander äussern und Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen eingehen sollten; dann aber zeigen die Legirungen meistens ein von den Metallen, aus denen sie bestehen, ganz abweichendes, besonders physikalisches Verhalten, das sich aus einem blossen Gemenge der Metalle keineswegs herleiten lässt.

Die Verschiedenheit der *physikalischen Eigenschaften* der Legirungen spricht sich ganz besonders in der Farbe derselben aus. Sie ist oft eine ganz andere als sie sich in Folge der blossen Mischung der Metalle erwarten liesse. Am Deutlichsten zeigt sich dies zum Beispiel bei dem, wegen seiner schönen goldgelben Farbe und seiner sonstigen ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften so allgemein in Künsten und Gewerben angewandten Messing, das aus einer Legirung von dem rothen Kupfer und dem weissen Zink bestehend, doch keineswegs a priori eine gelbe Farbe erwarten liesse. Andrerseits kennt man eine Legirung, die der Formel $SnCu^4$ entsprechend zusammengesetzt ist, und wegen ihrer fast silberweissen Farbe den Namen weisse Bronze erhalten hat. Hierbei ist also die Farbe des in überwiegender Menge vorhandenen Kupfers vollständig verschwunden.

Ausser der Farbe ist der Schmelzpunkt der Legirungen gewöhnlich von dem berechneten der in ihr enthaltenen Metalle bedeutend verschieden und es haben die

Untersuchungen von Rudberg[1]) über die beim Erstarren von Metallgemischen stattfindenden Temperaturverhältnisse deutlich gezeigt, dass in denselben chemische Verbindungen angenommen werden müssen. Er beobachtete, dass bei einer geschmolzenen Legirung, z. B. von Blei und Zinn, beim Erkalten derselben ein hineingestecktes Thermometer bis zu einem von den Mischungsverhältnissen abhängigen Punkte sank, einige Zeit constant blieb, dann weiter sank um abermals, und zwar diesmal bei 182° C constant zu bleiben, bis die ganze Masse erstarrt war. Dieser zweite constante Punkt blieb aber bei jedem Mischungsverhältnisse der beiden Metalle derselbe, während der erste, je nach der grössern Menge des einen oder des andern Metalles stieg oder fiel; nur bei einer Mischung der beiden Metalle in dem Verhältnisse von 1 Aequivalent Blei und 3 Aequivalenten Zinn fiel der erste constante Punkt ganz weg und das Thermometer fiel fortwährend bis 182° C, wo es dann so lange constant blieb bis die ganze Masse erstarrt war. Diese auffallende Erscheinung lässt sich wohl nur durch die Annahme einer chemischen Verbindung des Bleies mit Zinn nach der Formel $PbSn^3$ zusammengesetzt erklären, deren Erstarrungspunkt, als eine dieser Verbindung specifische Eigenschaft, bei 182° C liegt, während die Erstarrungstemperatur des Bleies 325° C, die des Zinns 228° C ist. Dieselbe Erscheinung beobachtete Rudberg ausser bei vielen andern Metallgemischen auch beim Zusammenschmelzen von Zinn und Wismuth, wobei der constante Punkt 136° C betrug und die For-

1) Annales d. Chem. u. Pharm., LXIV, 183.

mel der bei dieser Temperatur erstarrenden Legirung Sn Bi ist. Das merkwürdigste Verhalten der Art zeigt aber das sogenannte Rose'sche Metall, eine Legirung von 4 Theilen Wismuth, 1 Theil Blei und 1 Theil Zinn, deren Schmelzpunkt bei 94° C liegt, während der durch Rechnung gefundne 268° C betragen würde. Dass in dieser Mischung der 3 Metalle eine chemische Verbindung enthalten sei, beweist ferner noch die Beobachtung Marchands [1]), dass sich aus derselben Krystalle ausscheiden, welche aus 3 Aequivalenten Wismuth, 1 Aeq. Blei und 1 Aeq. Zinn zusammengesetzt waren, und für welche er die Formel: Pb Bi + Sn Bi^2 aufstellte. Bei Anwendung einer ähnlichen leichtflüssigen Legirung als Sicherheitsventil von Dampfkesseln fand man, dass beim Ueberhitzen des Kessels nicht die ganze Legirung schmolz, sondern dass ein Theil derselben in festem Zustande zurückblieb, ein andrer in flüssigem Zustande herausgepresst wurde, und dass dieser letztere stets dieselbe Zusammensetzung zeigte. Es theilte sich also offenbar die Legirung in eine chemische Verbindung, deren Schmelzpunkt sehr niedrig liegt und in einen bei dieser Temperatur noch unschmelzbaren Ueberschuss des einen oder eine Legirung zweier der im Gemenge enthaltenen Metalle. Eine andre auffallende Erscheinung der Art findet bei dem Giessen der Bronze statt, besonders wenn dies in grossen eisernen Formen geschieht. Es quillt hierbei kurz nach dem Giessen ein Theil des flüssigen Metalls aus dem Innern hervor, indem sich die an den Wänden zuerst erstarrende Masse zusammenzieht; dieser heraus-

1) Journ. f. prakt. Chemie, B. 26, S. 510.

gequollne Theil zeigt meist eine andre Zusammensetzung als der zuerst an den Wänden der Form erstarrte. Es bildet sich nämlich, wie aus Folgendem hervorgeht, eine nach der Formel $Sn Cu^4$ zusammengesetzte Legirung. In einem Artikel von Marchand [1]) über das Geschützmetall sagt derselbe nämlich: „Zur Darstellung der Legirung bringt man das Kupfer in einem Flammofen zum Fluss und setzt dann die abgewogne Menge Zinn hinzu. Dieses löst sich bald in dem flüssigen Kupfer auf, vermischt sich jedoch ziemlich schwer mit demselben zu der Legirung $Cu^4 Sn$. Es scheint auch hier eine Analogie mit dem Gusseisen stattzufinden, das je nach der Temperatur sich mit mehr oder weniger Kohle zu sättigen im Stande ist. Dussaussay nimmt auch wirklich an, dass Kupfer für jede Temperatur ein anderes Sättigungsvermögen für Zinn habe [2]), dies könnte jedoch nur der Fall sein, wenn sich Kupfer und Zinn gegenseitig auflösten, wie Wasser den Salpeter; indessen scheint die Annahme in gewissen Beziehungen richtig zu sein. Es scheint nämlich das Kupfer bei verschiedenen Temperaturen sich in verschiednen Proportionen mit Zinn zu Legirungen zu vereinigen [3]), in welchen mit der Temperatur die Menge des Kupfers steigt. Diese Legirun-

1) Handwörterbuch der Chemie 1848, B. III, S. 466.

2) Dies ist also dieselbe Ansicht wie sie Rieffel in der schon erwähnten Abhandlung ausspricht, nur dass Rieffel Verbindungen nach bestimmten stöchiometrischen Verbindungen annimmt.

3) Vielleicht finden hier dieselben Verhältnisse statt, wie beim Zusammenbringen von Schwefel und Phosphor, welche sich ebenfalls je nach der Temperatur zu niederen und höheren Schwefelungsstufen vereinigen.

gen halten sich jedoch nur in höherer Temperatur, beim Abkühlen scheidet sich das Kupfer aus und lässt die Legirung $Sn\,Cu^4$ zurück, die sich nun mechanisch mit dem ausgeschiednen Kupfer mengt".

Demnach muss also in einer Legirung, welche mehr Kupfer enthält als die Formel $Sn\,Cu^4$ verlangt, das überschüssige Kupfer oder wie Rieffel annimmt, eine Legirung von $Sn\,Cu^{2+}$, da deren Schmelzpunkte höher liegen, sich bei dem Erstarren zuerst an den kalten Wänden abscheiden und beim Zusammenziehen dann die noch flüssige Legirung $Sn\,Cu^4$ hinaustreiben und es muss, wie es bei dem Giessen der Geschützröhren die Erfahrung wirklich ergeben hat, der äussere Theil des Rohres kupferreicher sein als der innere.

Ein dritter Beweis für das Bestehen chemischer Verbindungen der Metalle nach Atomverhältnissen ist der, dass die Legirungen meist andre Dichtigkeit, Festigkeit und Härte zeigen, als sie sich durch Rechnung ergeben müssten. Die einen Legirungen zeigen eine grössere, die andern eine geringere als die mittlere Dichtigkeit der Metalle woraus sie bestehen [1]).

Die Härte und Festigkeit übersteigt bei vielen Legirungen bei weitem den berechneten Grad, den man bei blossen Gemischen der Metalle erwarten könnte. Ein merkwürdiges Beispiel dieser Art bietet die sogenannte Aluminiumbronze, eine Legirung des Aluminiums mit Kupfer in dem Verhältnisse von 1 Thl. Aluminium und 9 Thl. Kupfer zusammengesetzt, was nahezu der Formel $Al\,Cu^4$ entspricht, die also dieselbe Zusammensetzung

1) Handwörterbuch d. Chemie, B. IV, S. 812.

zeigt wie die schon erwähnte weisse Bronze, welche ebenfalls durch eine grosse Festigkeit ausgezeichnet ist. Die Festigkeit dieser Aluminiumbronze liegt nämlich, den Untersuchungen von Burg und Ritter[1]) zufolge, zwischen der des Stahles und des weichen Eisens und lässt sich durch die Zahl 80 ausdrücken, wenn die Festigkeit des Stahles = 120 gesetzt wird; die relativen Festigkeiten des Kupfers und Aluminiums sind dann aber = 34 und 17, woraus sich die mittlere Festigkeit der Bronze = 32 berechnen würde.

Ueber den Härtegrad mehrerer Reihen von Legirungen verschiedner Metalle haben Calvert und Johnson[2]) Versuche angestellt und wie sich aus den Härtegraden ihrer Legirungen ergiebt, ohne Zweifel verschiedne Verbindungen des Zinks mit Kupfer erhalten. Jene Legirungen, die einen Ueberschuss an Kupfer haben, sind viel härter als die in der Legirung enthaltenen Metalle, und, was sehr interessant ist, rührt dieser stärkere Härtegrad vom Zink her, also dem weicheren der beiden Metalle, die diese Legirungen bilden. Aus diesen Versuchen ergiebt sich z. B., dass der Härtegrad einer Legirung, nach der Formel $CuZn$[3]) zusammengesetzt, 694 beträgt, während der einer Legirung von der Formel Cu^2Zn = 472 ist, wenn man die Härte des Roheisens = 1000 annimmt. Die berechneten Härtegrade sind für die erste Legirung = 243, für die zweite = 251. Aus einer andern Reihe von Versuchen über die Le-

1) Dingl. polyt. Journ., B. 151, S. 286.

2) Dingl. polyt. Journ., B. 152, S. 129.

3) Diese Legirung zeigt auch grosse Neigung zum Krystallisiren und bildet Prismen bis zu $^1/_2$ Zoll Länge.

girungen des Zink mit Blei ergiebt sich ferner die auffallende Erscheinung, dass die Legirungen nach den Formeln $Pb\,Sn^5$, $Pb\,Sn^4$, $Pb\,Sn^3$ zusammengesetzt die relativen Härten 41,67, 60,62, 32,33 zeigen, dass also die Härtegrade nicht proportional dem Zinn, als dem härteren der beiden Metalle, abnehmen, sondern dass ihre grosse Verschiedenheit den verschiednen specifischen Eigenschaften der einzelnen Legirungen des Zinns mit Blei zuzuschreiben ist.

Das Freiwerden von Wärme beim Zusammengiessen verschiedner Metalle ist endlich noch ein sehr triftiger Grund für die Annahme, dass sich wirkliche chemische Verbindungen bilden. Es findet nämlich beim Zusammengiessen mancher Metalle eine solche Wärmeentwicklung statt, dass die ganze Masse umhergeschleudert wird, wie wenn man Wasser in concentrirte Schwefelsäure giesst; besonders findet letztere Erscheinung statt bei Zusammengiessen von 70 Thl. flüssigen Kupfers und 30 Thl. Zinn.

Was nun die veränderten *chemischen Eigenschaften* in den Legirungen betrifft, so zeigen sich diese nicht so auffallend als die physikalischen, jedoch zur Begründung obiger Annahme hervortretend genug, so dass Calvert und Johnson[1]) nach der Beschreibung mehrer Legirungen den Satz aufstellen: „Wenn die Legirungen blosse Gemische der Metalle wären, so ist kein Grund vorhanden, wesshalb ihre Bestandtheile von Säuren nicht gerade so gut angegriffen werden sollten, als wenn sie in freiem Zustande vorhanden wären; woge-

1) Dingl. polyt. Journ. 138, S. 291.

gen, wenn die Metalle chemisch verbunden sind, die Wirkung der Säuren eine andre sein muss". Die Vergleichung der Wirkungen der Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure zu den Legirungen und zu den einzelnen Metallen, aus denen die Legirungen zusammengesetzt waren, lehrte, dass die Legirungen von bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung in den meisten Fällen der Einwirkung von Säuren einen viel grössern Widerstand entgegensetzen als die Metalle aus denen sie bestehen. Gerade das Umgekehrte findet aber bei der Einwirkung von Säuren auf das metallische Titan und mehrere andere ähnliche Metalle statt, welche für sich durch Säuren sehr schwer angegriffen werden, während sie in ihren Legirungen durch dieselben leicht aufgelöst werden können.

Eine wichtige Anwendung von dem veränderten chemischen Verhalten der Legirung macht man bei der Construktion der galvanischen Säule, bei welcher das Zink, wegen seiner hohen Stellung, die es in der electrischen Spannungsreihe einnimmt, fast ausschliesslich als positiver Pol angewandt wird; da es sich aber in Folge der Construktion der Säule in verdünnter Schwefelsäure befinden muss, so würde es durch dieselbe, auch wenn die Säule ausser Wirksamkeit ist, fortwährend angegriffen und endlich ganz aufgelöst werden. Um dies zu verhindern legirt oder amalgamirt man die Oberfläche desselben mit Quecksilber, weil diese Legirung durch die verdünnte Säure nicht angegriffen wird, während sie auf die Wirkung des Zinks in Bezug auf die Erzeugung des electrischen Stromes von keinem nachtheiligen Einfluss ist.

Indem ich durch das Gesagte die Annahme, dass die Metalle ebenso wie die Metalloide wahre chemische Verbindungen nach stöchiometrischen Verhältnissen unter einander einzugehen im Stande sind, begründet zu haben glaube, will ich nun zur Beschreibung der von mir dargestellten Verbindungen des Aluminiums mit Metallen übergehen, welche wohl mit um so grösserem Rechte als chemische Verbindungen betrachtet werden dürfen, da sie sowohl die Form deutlicher Krystalle als auch eine Zusammensetzung nach einfachen Aequivalentverhältnissen zeigen.

1. Titanaluminium.

Da Wöhler nur kurz die Eigenschaften des Titanaluminiums angab [1]), so stellte ich dasselbe, um es näher zu untersuchen, auf dem von ihm angegebnen Wege durch Zusammenschmelzen von 10 Theilen Titansäure, 30 Thl. Kryolith, 30 Thl. Chlorkalium — Natrium (einem geschmolzenen Gemenge von 90 Thl. KCl und 70 NaCl, das bei allen Versuchen als Fluss angewandt wurde) mit 5 Thl. Aluminium in einem hessischen Tiegel dar. Das Ganze wurde eine halbe Stunde der Hitze eines gut ziehenden Windofens ausgesetzt, dann alle Züge verschlossen und langsam erkalten gelassen. Bei dem Zerschlagen des Tiegels fand sich darin ein Regulus von Aluminium, der schon äusserlich mit kleinen, fast silberglänzenden Schuppen übersäet war. Nachdem die anhängende Schlacke so gut wie möglich mechanisch

1) Annalen der Chemie, CXIII, 248.

davon entfernt worden war, wurde dieser Regulus mit verdünnter Natronlauge behandelt, um das überschüssige Aluminium aufzulösen. Die Krystalle sammelten sich am Boden des Gefässes an, gemengt mit Verunreinigen aus der Schlacke. Nachdem das überschüssige Aluminium vollständig gelöst war, wurde der ganze Rückstand mit Wasser gewaschen und nun einen Augenblick mit verdünnter Salzsäure behandelt, wodurch die Krystalle, welche während des Behandlens mit Natronlauge eine bleigraue Farbe angenommen hatten, ein schön metallisches Ansehen erhielten, und die Verunreinigungen theilweise gelöst wurden. Nach dem Waschen der Krystalle mit Wasser und Trocknen wurden sie von den mechanisch beigemengten Verunreinigungen so gut wie möglich getrennt.

Die Krystalle hatten eine fast silberweisse Farbe, waren aber im Durchmesser kaum einen Millimeter gross; unter dem Mikroskop betrachtet zeigten sie deutlich die Form quadratischer Tafeln mit Streifungen parallel der 4 Kanten. Während sie in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte unlöslich waren, lösten sie sich in den concentrirten Säuren, besonders in der Wärme leicht, in Salzsäure mit violetter Farbe, in Salpetersäure unter Abscheidung von Titansäure. Werden sie in einem Strome Salzsäuregas erhitzt, so verwandeln sie sich unter Fenererscheinung in Aluminiumchlorid und Titanchlorid, welches letztere sich in dem vorgeschlagnen Wasser durch die bekannten Reactionen zu erkennen giebt. Durch Erhitzen der Krystalle mit Natronlauge tritt eine starke Wasserstoffentwicklung ein.

Eine Analyse dieses Körpers war desshalb schwer

auszuführen, weil eine dazu hinlängliche Quantität reiner Krystalle schwer zu erhalten war, und weil man, wie ich mich überzeugte, bis jetzt überhaupt keine genauen Methoden zur Bestimmung der Titansäure hat.

Es wurde eine abgewogne Menge der Substanz mit concentrirter Salzsäure behandelt, wobei sich unter Ausscheidung von ein wenig Siliciumoxyd das Titanaluminium löste; nach längerem Digeriren mit überschüssiger Salzsäure, Verdünnen mit Wasser und Abfiltriren des Siliciumoxyds und des unlöslichen Rückstandes wurde die Lösung mit überschüssigen kohlensaurem Ammoniak versetzt, wodurch die Thonerde und der grösste Theil der Titansäure niederfielen. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen dieses Niederschlages wurde er zur Trockne gebracht, mit saurem schwefelsaurem Kali in einem Platintiegel geschmolzen, so lange erhitzt bis keine Schwefelsäure mehr entwich und die Masse klar floss, diese nach dem Erkalten in vielem Wasser gelöst, wobei sich schon ein Theil der Titansäure ausschied, und dann unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure die Lösung eine halbe Stunde lang gekocht. Hierdurch fiel die Titansäure vollständig heraus, während die Thonerde als Alaun in Lösung blieb. Nach dem Abfiltriren der Titansäure wurde die Thonerde aus dem Filtrate durch Schwefelammonium gefällt und auf die gewöhnliche Weise bestimmt. Die von der niedergefallnen Thonerde und Titansäure abfiltrirte Lösung schied beim Eindampfen noch etwas Titansäure ab, die abfiltrirt und mit der andern vereinigt bestimmt wurde.

Die auf diese Weise ausgeführte Analyse ergab folgende Resultate:

0,152 Gramm Substanz ergaben

			Proc.
TiO^2	= 0,085	= 0,0516 Ti	= 33,22 Ti
Al^2O^3	= 0,167	= 0,0890 Al	= 58,55 Al
SiO^3 u. Rückstand	= 0,010	= 0,0100	= 6,57 Rückst.
		0,1506	98,34

Betrachtet man die geringe Menge Silicium als einen zur Constitution der Verbindung nicht gehörenden Bestandtheil und zieht den von der Schlacke herrührenden unlöslichen Rückstand ab, so ergiebt sich aus den gefundenen Mengen Titan und Aluminum die Formel $Ti\,Al^3$.

Gefunden.			Berechnet.		
	Proc.		Aequiv.	Proc.
0,0516 Ti	= 36,69 Ti	Ti	= 24,124	= 37,038
0,0890 Al	= 63,31 Al	Al^3	= 41,016	= 62,962
0,1406	100,00		65,140	100,000

Bei einem Versuche, diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von Fluortitankalium mit Aluminium zu erhalten, bildeten sich ebenfalls Krystalle von derselben Form und gleichem Aussehen, jedoch war die Menge zu einer Analyse zu klein.

2. Wolframaluminium.

Diese Verbindung wurde auf dieselbe Weise wie die vorhergehende, durch Zusammenschmelzen von Wolframsäure, Kryolith und Aluminium unter einer Decke von Chlorkalium-Chlornatrium erhalten. Es zeigte sich dabei das Verhältniss 5 Thl. Wolframsäure, 10 Thl. Kryolith, 10 Thl. Chlorkalium-Chlornatrium mit 5 Thl. Aluminium als das ergiebigste und lieferte die grössten

Krystalle. Es resultirte bei Anwendung von 15 Gramm Wolframsäure ein grosser Regulus, der beim Behandlen mit verdünnter Salzsäure sowohl, als auch mit Natronlauge, Krystalle von Wolframaluminium zurückliess, während sich das überschüssige Aluminium auflöste.

Die Krystalle, deren einige mehrere Millimeter lang waren, zeigten die Farbe des Eisens mit einem kleinen Stich ins Gelbliche. Sie waren äusserst spröde, sehr hart und liessen sich mit dem Messer nicht ritzen. Ihre Krystallform konnte nicht genau ermittelt werden, da die Endflächen an ihnen nicht deutlich ausgebildet waren, nur einige zeigten die Form sehr vollkommen scharf begrenzter rhombischer Prismen. Unter dem Mikroskop betrachtet erschienen die grössern Flächen mit einer Menge ganz kleiner Kryställchen übersäet, was diesen Flächen das blanke Ansehen raubte.

Die Krystalle wurden weder durch verdünnte noch durch concentrirte Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure angegriffen, in der Wärme dagegen lösten sie sich in den beiden ersten Säuren leicht auf, in Salzsäure mit intensiv brauner Farbe, in Salpetersäure unter Abscheidung von gelber Wolframsäure, die Schwefelsäure aber wirkte gar nicht auf dieselben. In einem Strome von Salzsäuregas geglüht, liefen die Krystalle nur stahlfarben an, welches Verhalten sie auch beim Glühen an der Luft zeigen. Mit Natronlauge erwärmt wird das Aluminium unter Wasserstoffentwicklung ausgezogen, während das Wolfram mit allen seinen Eigenschaften zurückbleibt. Das specifische Gewicht wurde mit 0,5255 Gramm Substanz bestimmt und ergab sich = 5,5807.

Die Analyse dieser Krystalle wurde ausgeführt, indem eine abgewogene Menge derselben durch Behandeln mit concentrirter Salpetersäure und Salzsäure unter Abscheidung von Wolframsäure und Bildung von löslichem Aluminiumchlorid zersetzt, sodann nach längerem Digeriren in der Wärme zur Verjagung aller freien Säure auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht wurde. Nach dem Befeuchten der Masse mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure, um etwa gebildete Thonerde wieder in Aluminiumchlorid zu verwandeln, wurde dieselbe mit Wasser aufgenommen, die Wolframsäure abfiltrirt und, da das Filtrat anfangs trüb durch das Filtrum lief, mit chlorammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen. Das Filtrat zeigte dann eine gelbe Farbe von einer Spur aufgelöster Wolframsäure herrührend. Die Thonerde wurde aus demselben durch Schwefelammonium gefällt, abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen.

0,424 Substanz ergaben

			Proc.
0,3304 WO^3	= 0,2612 Wo	=	61,37 W
0,3147 Al^2O^3	= 0,1666 Al	=	39,06 Al
Spuren Fe	Spuren Fe		Spuren Fe
	0,4278		100,43

Eine zweite Analyse, auf dieselbe Weise ausgeführt, bei der jedoch nach dem Eindampfen der sauren Lösung die Masse, um eine Lösung der Wolframsäure in Salzsäure zu vermeiden, nur mit Wasser, nicht mit Salzsäure behandelt wurde, wobei also die gebildete geringe Menge Thonerde mit der Wolframsäure abfiltrirt und als solche bestimmt wurde, ergab folgende Resultate:

0,4125 Gr. Substanz lieferten:

		Proc.
0,3363 WO^3	= 0,2667 W	= 64,6 W
0,2714 Al^2O^3	= 0,1444 Al	= 35,0 Al
Spuren Fe	Spuren Fe	Spuren Fe
	0,4111	99,6

Nimmt man nun das Mittel zwischen diesen beiden Analysen, bei denen also in der ersten ein Theil der WO^3 mit der Thonerde, in der zweiten ein Theil der Thonerde mit der Wolframsäure gewogen wurde, so ergiebt sich dieses ziemlich genau mit der Formel $W Al^4$ übereinstimmend.

	Berechnet.		Gefunden.	
	Aequiv.	Proc.		Proc.
Al^4	= 54,688	= 37,33 Al	0,1555	= 37,14 Al
W	= 92,062	= 62,67 W	0,2639	= 62,88 W
	146,750	100,00	0,4194	100,02

Bei einem Versuch durch Zusammenschmelzen von saurem wolframsauren Natron mit Aluminium diese Verbindungen darzustellen, konnten keine Krystalle erhalten werden.

3. Molybdänaluminium.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde, da sich bei den Versuchen überhaupt gezeigt hat, dass die Bildung der Verbindungen des Aluminiums mit Metallen am leichtesten vor sich geht, wenn man nicht flüchtige Chlor- oder Fluorverbindungen der betreffenden Metalle anwendet, und, um bei der geringen mir zu Gebote stehenden Menge Molybdän den sichersten Weg einzuschlagen, das Molybdänsuperfluorid angewandt, wel-

ches durch Auflösen von Molydänsäure in Flusssäure und Eindampfen dieser Lösung sich darstellen liess. Von dieser Verbindung wurden 15 Gramm mit 5 Gramm Aluminium, 10 Gramm Kryolith und 20 Gramm Chlorkalium-Chlornatrium zusammengeschmolzen und in einem hessischen Tiegel eine halbe Stunde der Hitze eines gut ziehenden Windofens ausgesetzt. Nach dem langsamen Erkalten und Zerschlagen des Tiegels fand sich in der Schmelze ein kleiner Regulus, der beim Behandlen mit Salzsäure ein durchaus krystallinisches Gefüge zeigte, in der ganzen Schmelze aber waren kleine Stückchen Aluminium vertheilt und hatten sich Höhlungen gebildet, die mit deutlichen Krystallen angefüllt waren. Es wurde desshalb das Ganze nochmals fein gepulvert und mit weiteren 8 Gramm Aluminium, 20 Gramm Kryolith und 10 Gramm Chlorkalium-Chlornatrium zusammengeschmolzen, indem offenbar das erste Mal die Menge des Aluminiums zu klein und die Masse nicht dünnflüssig genug gewesen war. Als das Ganze ruhig floss, wurde mit einem Thonpfeiefnstiele mehrere Mal umgerührt, um die einzelnen Aluminiumtheilchen zu vereinigen. Hierbei zeigten sich eine Menge kleiner Flämmchen an der Oberfläche der geschmolznen Masse, die offenbar von, bei dieser Temperatur durch das Aluminium reducirtem Natrium herrührten. Diese Erscheinung zeigte sich bei fast allen Schmelzungen. Nach dem langsamen Erkalten und Zerschlagen des Tiegels fand sich ein grosser Regulus, der von der Schlacke gereinigt und mit Natronlauge behandelt, sehr kleine aber deutliche Krystalle abschied, die sich mit einem schwarzen Ueberzug bedeckten. Beim Behandlen dieses Krystallpulvers mit

concentrirter Salpetersäure verschwand sogleich unter starker Stickoxydgasentwicklung der schwarze Ueberzug und zeigten sich die Krystalle nun mit rein metallischer Oberfläche, ohne dass sie durch die Säure weiter angegriffen wurden. Diese Salpetersäurelösung hatte eine dunkelbraune Farbe und es liess sich Molybdänsäure in ihr nachweisen; also scheint der schwarze Ueberzug metallisches Molybdän gewesen zu sein.

Es wurde nun auf diese Weise der ganze Regulus behandelt, und ein Krystallpulver erhalten, welches ungefähr das Aussehen von Eisenfeilspähnen hatte, aber unter dem Mikroskop betrachtet, aus lauter kleinen rhombischen Prismen bestand. Einige grössere Krystalle, die sich in den obenerwähnten Höhlungen der ersten Schmelze fanden, hatten dieselbe Form und Farbe.

Beim Glühen vor dem Löthrohre liefen sie stahlfarben an, wurden durch verdünnte und concentrirte Salzsäure oder Salpetersäure in der Kälte nur schwach, in der Wärme leicht angegriffen; mit Salzsäure gaben sie eine dunkelbraune Lösung, die auf Zusatz von wenig Salpetersäure schön blau gefärbt wurde, wobei sich also molybdänsaures Molybdänoxyd bildete; bei weiterm Zusatz von Salpetersäure verschwand aber diese Färbung wieder, indem sich nun Molybdänsäure bildete, wodurch die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annahm. Durch verdünnte Schwefelsäure wurde das Molybdänaluminium nicht angegriffen, in concentrirter aber löste es sich unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von molybdänsaurem Molybdänoxyd, das sich wieder durch seine blaue Farbe zu erkennen gab. Das Abscheiden des freien Schwefels, welches schon Wöhler bei dem Chrom-

aluminium beobachtet, erklärt er in seiner Abhandlung über dasselbe folgendermassen. Er nimmt an es bilde sich zuerst schweflige Säure, dass aber von dieser ein Theil mit einem andern Theil der Metalle schwefelsaures Salz und Schwefelmetall bilde, welches letztere mit Wasser der Schwefelsäure Schwefelwasserstoff erzeuge, dass dieser aber nicht als solcher frei wird, weil er mit der übrigen schwefligen Säure in Wasser und in Schwefel zerfällt. Dieses merkwürdige Verhalten zeigten alle von mir dargestellten Verbindungen des Aluminiums, ausgenommen das Wolframaluminium, das überhaupt der Einwirkung chemischer Agentien den grössten Widerstand entgegensetzte. In einem Strom von Salzsäuregas erhitzt bildete sich aus dem Molybdänaluminium Aluminiumchlorid, während sich die Krystalle wieder mit einer schwarzen Schicht überzogen und gegen Salpetersäure dasselbe Verhalten zeigten wie nach dem Behandlen mit Natronlauge.

Zur Analyse wurde die abgewogne Substanz in concentrirter Salzsäure gelöst, dann Salpetersäue zugesetzt bis alles Molybdän in Molybdänsäure verwandelt war, diese Lösung mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt, mit Schwefelammonium gefällt und dann mit einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels vermischt, wodurch nach längerem Digeriren in der Wärme sich alles zuerst niedergefallne Dreifach-Schwefelmolybdän wieder löste, während die Thonerde gefällt blieb. Diese wurde nun abfiltrirt, gut ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Das in der Lösung enthaltne Dreifach-Schwefelmolybdän wurde durch Salpetersäure gefällt, nebst dem mit ausgefallnen Schwefel auf einem bei 100° C

getrockneten und gewognen Filtrum gesammelt, bei 100° C getrocknet und gewogen. Ein bestimmter Theil hiervon wurde nun in einer gewognen Kugelröhre in einem Strome von Wasserstoffgas so lange erhitzt bis kein Schwefel mehr abdistillirte und also alles Dreifach-Schwefelmolybdän in MoS^2 verwandelt war. Hierauf wurde wieder gewogen und aus der gefundenen Menge von Zweifach-Schwefelmolybdän die in dem ganzen Niederschlage enthaltene Menge Molybdän bestimmt.

Zur Analyse waren die grössten Krystalle ausgesucht worden, weil das feine Pulver schwer von, aus der Schlacke herrührenden Verunreinigungen zu trennen war.

Eine Menge von 0,310 Gramm ergab:

			Proc.
0,2135 MoS^2	= 0,1433 Mo	=	46,2 Mo
0,3337 Al^2O^3	= 0,176 Al	=	56,7 Al
	0,3193		102,9

Leider fehlte mir zu einer zweiten Analyse das Material; aus den Resultaten der obigen aber lässt sich die Formel $Mo\ Al^4$ als nahezu übereinstimmend aufstellen.

	Berechnet.			Gefunden.	
	Aequiv.	Proc.			Proc.
Mo	= 45,986	= 45,68	Mo	= 0,1433	= 46,2
Al^4	= 54,688	= 54,32	Al	= 0,3337	= 56,7
	100,674	100,00			102,9

4. Aluminiummangan.

Zu seiner Gewinnung wurde zuerst durch Zusammenschmelzen von gut getrockneten Manganchlörur und

Chlornatrium eine zur Reduction geeignete Manganverbindung dargestellt. Das Gemenge dieser beiden Chlorverbindungnn wurde in einem hessischen Tiegel zum Flusse gebracht, dann auf eine eiserne Platte ausgegossen und in einem gut schliessenden Gefässe aufbewahrt.

Beim Zusammenschmelzen von 10 Gramm dieses Gemenges mit 5 Gramm Aluminium und 20 Gramm Chlorkalium-Chlornatrium, erhielt ich einen Regulus, der äusserlich mit einer Menge kleiner Nadeln übersäet war, beim Zerschlagen aber, wobei er leicht unter dem Hammer zersprang, zeigte er ein durchaus blättriges Gefüge. Beim Behandlen desselben mit Natronlauge wurde er nur langsam angegriffen; es schied sich dabei Manganoxyd ab; Salzsäure wirkte ebenfalls nur schwer auf ihn ein; es schien also nicht viel überschüssiges Aluminium vorhanden zu sein und aus diesem Grunde schmolz ich den zerkleinerten Regulus nochmals mit weiteren 8 Gramm Aluminium unter einer Decke von Chlorkalium-Chlornatrium. Nach dem langsamen Erkalten der Schmelze fand sich ein Regulus, der beim Behandlen mit Salzsäure alsbald ganz mit Nadeln durchzogen erschien, so dass er bei weiterm Auflösen des Aluminiums ein dem Grausspiessglanzerze ähnliches Aussehen hatte. Da sehr verdünnte Salzsäure die Krystalle nicht angriff, wurde alles überchüsssige Aluminium mittelst dieser aufgelöst, wodurch die Krystalle isolirt zurückblieben In diesem Zustande erinnerten sie an das krystallisirte Silicium, jedoch zeigten sie mehr die Farbe des Eisens. Einige Krystalle erreichten die Grösse eines halben Zolles, waren aber alle bündelförmig an einander gelagert und strahlig mit einander verwachsen, so dass sich ihre

Form schwer bestimmen liess; nur einige kleine, ganz isolirte Krystalle zeigten unter dem Mikroskope deutlich die Form quadratischer Säulen. Durch verdünnte Natronlauge wurden die Krystalle leicht angegriffen und beim Erwärmen liess sich hauptsächlich das Aluminium ausziehen, während Mangan und Eisen zurückblieben. In verdünnter und concentrirter Salpetersäure sind sie in der Kälte unlöslich, leicht löslich aber in concentrirter Salzsäure, sowie auch in ersterer beim Erwärmen. Mit concentrirtem Ammoniak gekocht fand Wasserstoffentwicklung statt, und beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure schied sich auch hier wieder Schwefel ab, während sich die Krystalle in verdünnter Schwefelsäure ohne Abscheidung von Schwefel lösten. Bei 100°C zersetzen sie das Wasser, und ihr specifisches Gewicht ergab sich, mit 0,282 Gramm Substanz bestimmt, als 3,402.

Die Analyse dieses Körpers, welche auf die gewöhnliche Weise durch Fällen des Eisens und der Thonerde aus der salzsauren Lösung, nach dem Ueberführen des Eisenchlorürs in Eisenchlorid, mit kohlensaurem Baryt, Fällen des in Lösung gebliebenen Manganchlorürs mit kohlensaurem Natron und Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde mittelst Kali, ausgeführt wurde, ergab folgende Resultate.

0,1876 Gramm Substanz lieferten:

				Proc.
MnO, Mn^2O^3	= 0,068	= Mn	0,049	= 16,12
F^2O^3 . .	= 0,0358	= Fe	0,025	= 13,32
Al^2O^3 . .	= 0,2067	= Al	0,1113	= 58,78
SiO^3	Spuren	Si	Spuren	
			0,1853	98,22

Nimmt man nun an, dass das Eisen, als Verunreinigung aus dem Aluminium herrührend, in der Verbindung an die Stelle eines Theils Mangan getreten ist und berechnet für dasselbe die äquivalente Menge Mangan, so stimmt diese Zusammensetzung nahezu mit der Formel $Mn\ Al^3$ oder besser $(Mn\ Fe)\ Al^3$.

	Berechnet.			Gefunden.	
	Aequiv.	Proc.			Proc.
Mn	= 27,575	= 40,22	(Mn Fe)	= 0,0735	= 39,93
Al^3	= 41,016	= 59,78	Al	= 0,1113	= 60,07
Aequiv.	68,591	100,00		0,1848	100,00

Nimmt man aber das Eisen als zur Constitution der Verbindung wesentlich gehörend an, so liesse sich dafür die Formel: $Fe\ Al^3 + 2\ Mn\ Al^3$ aufstellen.

	Berechnet.			Gefunden.	
	Aequiv.	Proc.			Proc.
Fe	= 28,042	= 13,65	Fe	= 0,025	= 13,827
Mn^2	= 55,150	= 26,74	Mn	= 0,019	= 27,096
Al^9	= 123,048	= 59,61	Al	= 0,1113	= 59,077
Aequiv.	206,240	100,00		0,1853	100,000

Dies wäre eine, mit einer zuerst von Svanberg [1]) erhaltnen Legirung von constanter Zusammensetzung ganz analoge Verbindung; denn er stellt für dieselbe die Formel $Zn\ Sn^3 + 2Pb\ Sn^3$ auf, und Berzelius betrachtet in dieser Verbindung das Zink als Radikal der Base, das Blei als Radikal der Säure und das Zinn als Metalloid.

1) Berzelius Jahresbericht 1831, 127.

5. Nickelaluminium.

Zu dessen Darstellung wurden 3 Theile Nickelchlorür mit 8 Theilen Aluminium und 20 Theilen Chlorkalium-Chlornatrium in einem hessischen Tiegel zusammengeschmolzen und, nachdem die Masse ruhig floss, das Ganze langsam erkalten gelassen. Beim Zerschlagen des Tiegels fand sich ein Regulus, der beim Behandlen mit Salzsäure alsbald eine krystallinische Struktur zeigte und aus grossen Blättern bestand, die ganz durch einander verwachsen waren; da die Salzsäure dieselben nicht angriff, so war dadurch ein Weg vorgezeichnet, sie von dem überschüssigen Aluminium zu befreien, nach dessen Entfernung die Krystalle mit etwas gelblicher Farbe zurückblieben. Beim Behandlen derselben mit Salpetersäure verschwand jedoch diese gelbe Farbe und sie zeigten ein schön metallisches Ansehen. Sie waren etwas weisser als Zinn und bildeten dünne Lamellen mitunter von 4—5 Millimeter Durchmesser, jedoch konnte keine bestimmte Krystallform an ihnen erkannt werden, indem sie sehr leicht zerbrachen und so durch einander verwachsen waren, dass keine Lamelle vollkommen ausgebildet war; nur einige liessen deutlich schiefe Winkel erkennen.

Von verdünnter Salzsäure wurden sie nicht, von concentrirter leicht unter Abscheidung von wenig Siliciumoxyd gelöst. In einem Strome trocknen Salzsäuregases erhitzt, wird nur das Aluminium in Aluminiumchlorid verwandelt, während das Nickel metallisch zurückbleibt, das sich dann in Salpetersäure leicht löst, während die Krystalle dieses Verhalten nicht zeigen.

Durch verdünnte oder concentrirte Schwefelsäure findet in der Kälte keine Einwirkung auf die Krystalle statt, beim Behandlen derselben aber mit concentrirter Schwefelsäure in der Wärme werden sie unter Wasserstoffentwicklung und Abscheidung von Schwefel gelöst. Natronlauge zieht aus ihnen beim Erwärmen nur das Aluminium aus und mit Ammoniak findet Wasserstoffentwicklung statt. Bei 100° C zersetzt dieser Körper das Wasser, sein specifisches Gewicht wurde mit 0,1572 Gramm Substanz bestimmt und ergab sich als 3,647.

Die Analyse dieses Körpers wurde ausgeführt, indem eine abgewogne Menge desselben in concentrirter Salzsäure aufgelöst wurde, wobei anfangs nur eine sehr schwache, plötzlich aber schon in der Kälte eine sehr heftige Einwirkung stattfand. Nach längerer Digestion mit Salzsäure hatte sich alles gelöst und ein wenig Siliciumoxyd abgeschieden, welches nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser nebst einer Spur Verunreinigung abfiltrirt wurde. Aus dem Filtrate liess sich die Thonerde durch Ammoniak fällen, während das Nickeloxydul mit blauvioletter Farbe in dem Ueberschuss des Fällungsmittels gelöst blieb. Nachdem sich die Thonerde gut abgesetzt hatte, wurde sie abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen, das Filtrat aber eingedampft, während dessen schon beim Verdampfen des Ammoniaks das Nickeloxydul theilweise herausfiel, zur vollständigen Fällung wurde noch Kali im Ueberschuss zugesetzt, dann der Niederschlag abfiltrirt, geglüht und gewogen. Die Resultate sind folgende:

0,1608 Gramm Substanz ergaben:

			Proc.
Al^2O^3	= 0,2191	= 0,1167 Al	= 72,574
NiO	= 0,0520	= 0,0409 Ni	= 25,435
SiO^3 u. Verunreinigung	= 0,0030	= 0,003	1,865
	0,1606		99,874

Berechnet man nun die gefundenen relativen Mengen Aluminium und Nickel auf 100, indem man die geringe Menge Silicium, als einen zur Constitution der Verbindung unwesentlichen Bestandtheil vernachlässigt, so lässt sich für dieselbe die Formel $NiAl^6$ aufstellen.

Berechnet.			Gefunden.	
	Aequiv.	Proc.		Proc.
Al^6	= 82,032	= 73,521	Al = 0,1167	— 73,37
Ni	= 29,546	= 26,479	Ni = 0,0409	— 26,63
	111,598	100,000	0,1576	100,00

6. Eisenaluminium.

Bei einem Versuche zur Darstellung der Verbindung des Aluminiums mit Mangan erhielt ich einmal zufällig einen kleinen Regulus, der beim Behandlen mit Salzsäure lange, fast silberweisse Nadeln zurückliess. Diese bestanden bei näherer Untersuchung aus Eisen und Aluminium. Offenbar stammt dieses Eisen aus dem Aluminium her, da sonst die Masse ganz aus eisenfreien Substanzen bestand.

Deville erwähnte schon in seiner Abhandlung über das Aluminium [1]), dass sich das Eisen mit demselben in allen Verhältnissen legiren lasse und dass diese Legi-

1) De l'aluminium, ses propriétés, sa fabrication et ses applications par M. H. Sainte Claire Deville. Paris 1859, S. 40.

rungen in langen Nadeln krystallisiren. Ich versuchte daher diese Krystalle in grösserer Menge zu gewinnen; allein durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle unter einer Decke von Chlorkalium-Chlornatrium gelang es nicht, und desshalb versuchte ich es durch Zusammenschmelzen von Eisenchlorür mit Aluminium. Das Eisenchlorür erhielt ich durch langsames Erhitzen von feinen Eisenfeilspähnen mit einem grossen Ueberschuss von Salmiak, bis keine Dämpfe des letzteren mehr entwichen. Nach halbstündigem Schmelzen von 5 Gramm dieses so gewonnenen Eisenchlorürs mit 10 Gramm Aluminium und 20 Gr. Chlorkalium-Chlornatrium und nach langsamen Erkalten fand sich ein Regulus, der schon äusserlich ganz krystallinische Struktur zeigte. Beim Behandlen desselben mit Salzsäure oder mit Natronlauge löste sich aber nicht allein das überschüssige Aluminium, sondern die Krystalle selbst wurden stark angegriffen und nahmen ein ganz zerfressenes Aussehen an, ebenso beim Behandlen mit Essigsäure. Es wurde daher der Regulus mit sehr verdünnter Salzsäure behandelt, durch welche die Krystalle doch weniger angegriffen wurden als das Aluminium, sobald sich einige derselben losgelöst hatten, aus der Flüssigkeit genommen und mit Wasser abgewaschen. Sie hatten die Farbe des Eisens und bestanden aus sechsseitigen Säulen, obgleich alle etwas zerfressen waren. Bei längerem Kochen mit Natronlauge löste sich alles Aluminium mit Hinterlassung des Eisens. In kalter Salpetersäure sowie in verdünnter Schwefelsäure lösten sie sich nicht, leicht aber beim Erwärmen in letzterer unter Abscheidung von Schwefel. Bei 100° C zersetzten sie das Wasser nicht;

mit Ammoniak erwärmt fand Wasserstoffentwicklung statt und an feuchter Luft rosteten sie. Es scheint demnach diese Verbindung eine sehr lose zu sein, indem ihr chemisches Verhalten von dem der Bestandtheile derselben kaum verschieden ist, ferner scheint es eine andre Verbindung als die gewesen zu sein, welche ich zufällig erhielt; denn diese zeigte eine viel hellere Farbe und wurde durch verdünnte Salzsäure nur schwach angegriffen; leider war die Menge derselben zu einer Analyse zu gering.

Aus einer Analyse obiger Verbindung liess sich keine einfache Formel berechnen, was wohl daher rühren mag, dass, indem die Krystalle durch Salzsäure angegriffen wurden, sich vorzüglich das Aluminium löste und so der Eisengehalt in denselben sich vergrösserte. Am nächsten übereinstimmend wäre die Formel $Fe\,Al^2$, denn die Analyse ergab bei Anwendung von 0,119 Substanz:

Gefunden.			Berechnet.	
		Proc.	Aequiv.	Proc.
Fe^2O^3 = 0,111 = Fe 0,0777		= 52,14	Fe = 28,042	— 50,51
Al^2O^3 = 0,130 = Al 0,0676		= 45,37	Al = 27,344	— 49,49
	0,1453	97,51	55,386	100,00

Einige von Calvert und Johnson dargestellte, jedoch nicht krystallisirte Verbindungen des Eisens mit Aluminium zeigen von der obigen sehr abweichende Zusammensetzungen, aber auch sehr verschiedene Eigenschaften. Eine Legirung, erhalten durch Weissglühen von 8 Thl. Aluminiumchlorid mit 40 Thl. Eisen und 8 Thl. Kalk, zeigte eine der Formel $Fe^4\,Al$ entsprechende Zusammensetzung; eine andere, beim Schmelzen derselben Sub-

stanzen unter denselben Verhältnissen nur mit einem Zusatz von Kohle erhaltene Legirung entsprach der Formel Al^2Fe^3; aus dieser liess sich alles Eisen durch verdünnte Schwefelsäure ausziehen, während das Aluminium mit allen seinen Eigenschaften zurückblieb.

Aus diesen Resultaten lässt sich wohl mit Recht der Schluss ziehen, dass das Aluminium mit allen Metallen mehr oder weniger feste chemische Verbindungen einzugehen im Stande ist; denn bei allen Versuchen, die ich, wie man sieht, mit Gliedern aus den verschiednen Gruppen der Metalle anstellte, erhielt ich krystallisirte Verbindungen. Wahrscheinlich ist aber ferner auch, dass die von mir erhaltnen Verbindungen nicht die einzigen sind, die das Aluminium mit einem und demselben der anderen Metalle einzugehen vermag, sondern dass sich je nach der Darstellungsweise und vielleicht auch je nach der Temperatur Verbindungen von verschiedener Zusammensetzung bilden können.